

RECEIVED

NOV 19 2004

⑩  Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Numéro de publication: **0 006 049 A1**  
GENERAL ELECTRIC CO  
IPO

⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑬ Numéro de dépôt: 79400321.0

⑭ Int. Cl.<sup>2</sup>: B 65 D 65/16

⑮ Date de dépôt: 22.05.79

⑯ Priorité: 31.05.78 FR 7816276

⑰ Date de publication de la demande:  
12.12.79 Bulletin 79/25

⑱ Etats Contractants Désignés:  
AT BE CH DE GB IT LU NL SE

⑲ Demandeur: Société Chimique des Charbonnages  
Tour Aurore Place des Reflets Cédex no 5  
F-92080 Paris Defense 2(FR)

⑳ Inventeur: Hilt, Edmond  
Résidence Buridant C.67 150, Avenue Maes  
F-62300 Lens(FR)

㉑ Mandataire: Dubost, Thierry  
Société Chimique des Charbonnages Service Propriété  
Industrielle B.P. No 1  
F-62160 Bully Les Mines(FR)

㉒ Procédé de stockage de produits susceptibles d'être détériorés par le rayonnement ultraviolet.

㉓ Procédé de stockage de produits susceptibles d'être détériorés par le rayonnement ultraviolet.

Le procédé consiste à emballer les produits sous une housse fabriquée à partir d'une polyoléfine à laquelle est incorporé de l'oxyde de zinc en quantité telle que le produit du pourcentage en poids d'oxyde de zinc dans la polyoléfine par l'épaisseur de la housse d'emballage soit compris entre 0,2 et 0,9 centième de millimètre.

Application à la conservation des propriétés des produits stockés dans des lieux soumis au rayonnement solaire.

EP 0 006 049 A1

BEST AVAILABLE COPY

La présente invention se rapporte à un procédé de stockage de produits susceptibles d'être détériorés par le rayonnement ultra-violet.

On sait que de très nombreux produits tant synthétiques (matières plastiques) que naturels (papier, carton, laine, eau, etc..) voient certaines de leurs propriétés dégradées après une longue exposition aux agents atmosphériques et notamment à la composante ultra-violette du rayonnement solaire. Ce phénomène est très répandu du fait du stockage de ces produits dans des lieux soumis aux agents atmosphériques, dit stockage extérieur. Il a pour conséquence la dévalorisation des produits ainsi stockés, pouvant aller jusqu'à la perte de leur valeur commerciale lorsque la durée de stockage est particulièrement longue. Les propriétés dégradées par l'exposition au rayonnement ultraviolet varient selon les produits. Pour un produit naturel teint (papier, carton, laine), on observe une dégradation de la couleur. Pour une matière plastique, on observe une altération de plusieurs propriétés physico-chimiques et l'apparition d'odeurs désagréables. Lorsque la matière plastique se présente sous forme de granulés, l'altération de ses propriétés est la cause de difficultés pour transformer ladite matière plastique en objets finis tels que films, tuyaux, profilés, etc.

Pour résoudre le problème de l'exposition au rayonnement ultraviolet de produits susceptibles d'être détériorés par ledit rayonnement, il a été proposé d'emballer lesdits produits sous des films ou des housses fabriquées à partir d'une polyoléfine à laquelle est incorporé soit du noir de carbone soit de l'oxyde de titane. On connaît aussi le brevet allemand 1.494.993 décrivant une matière plastique pour la fabrication de récipients d'huile minérale, telle que la transmission lumineuse à travers une couche de 0,5 mm d'épaisseur

ne dépasse pas 0,2 % pour les longueurs d'onde inférieures à 400 mμ (domaine ultraviolet) et 15 % pour les longueurs d'onde du domaine visible, cette matière plastique pouvant comporter de l'oxyde de zinc. Ces différentes solutions ne font que retarder l'altération des propriétés des produits ainsi emballés et présentent l'inconvénient que les films ou les housses d'emballages sont colorés en noir ou en blanc et ne permettent pas d'observer le produit contenu dans l'emballage.

D'autre part, l'incorporation d'oxyde de zinc dans des films ou des housses constituées de polyoléfines pour en améliorer la durabilité vis-à-vis des agents atmosphériques est connue. Cependant l'incorporation d'oxyde de zinc réalisée en vue de stabiliser les films et housses vis-à-vis du rayonnement ultraviolet exige une quantité importante d'oxyde de zinc en fonction de l'épaisseur de la housse.

Le but de la présente invention est donc de proposer un procédé de stockage de produits susceptibles d'être détériorés par le rayonnement ultraviolet, tel que les propriétés desdits produits soient conservées constantes autant que possible et tel que les produits restent visibles de l'extérieur.

L'invention consiste à emballer les produits dont on veut conserver les propriétés constantes pendant la durée du stockage sous une housse fabriquée à partir d'une polyoléfine à laquelle est incorporé de l'oxyde de zinc en quantité telle que le produit du pourcentage en poids d'oxyde de zinc dans la polyoléfine par l'épaisseur de la housse d'emballage soit compris entre 0,2 et 0,9 centième de millimètre.

Par produits au sens de la présente invention on entend d'une part des produits naturels tels que eau, carton, papier, laine, etc. , d'autre part des produits synthétiques tels que par exemple les matières plastiques suivantes : polyéthylène, polypropylène, polybutène-1, polychlorure de vinyle, polyacétals, polycarbonates, polystyrène, polyesters, polyméthylméthacrylate, polytétrafluoréthylène, polybutadiène, polyisoprène, polynorbornène, etc. et les mélanges de ces matières plastiques entr'elles. Par polyoléfine au sens de la présente invention on entend le polyéthylène, le polypropylène, le polybutène-1, les copolymères des oléfines entre elles, les copolymères éthylène-acétate de vinyle et éthylène-anhydride maléique et les mélanges de ces polyoléfines entr'elles.

On ne sortira pas du cadre de la présente invention en incorporant, outre l'oxyde de zinc dans la quantité prévue, d'autres composés chimiques à la polyoléfine à partir de laquelle est fabriquée la housse d'emballage. Ces composés chimiques pourront être soit des absorbeurs connus de rayonnement ultraviolet tels que les benzophé-  
5 nones substitués, des phénylbenzotriazoles substitués ou des amines à empêchement stérique, soit des extincteurs tels que des complexes de nickel. Ces composés pourront être également des antioxydants connus tels que des phénols à empêchement stérique, des mercaptans ou  
10 des phosphites.

Pour des raisons de commodité on peut emballer, sous les housses du procédé selon l'invention, non pas directement les produits eux-mêmes mais des sacs les contenant.

Le procédé selon l'invention présente de nombreux avantages :

- 15 - dans la limite des quantités d'oxyde de zinc précisées ci-dessus, les produits emballés sous la housse sont facilement visibles de l'extérieur, ce qui n'était pas le cas des housses dans lesquelles est incorporé du noir de carbone ou de l'oxyde de titane,
- 20 - les propriétés des produits emballés sous la housse sont conservées constantes pendant une longue durée.
- l'apparition des mauvaises odeurs liée à la dégradation des produits est supprimée.

Les exemples suivants ont pour objet d'illustrer les avantages de l'invention sans en limiter la portée.

#### 25 EXEMPLES 1 et 2

On considère des granulés de polyéthylène ayant, au moment de leur fabrication, une masse volumique  $\rho$  (mesurée à 23°C sur des échantillons recuits pendant une heure à 150°C et refroidis à raison de 50°C/heure) égale à 0,9220 g/cm<sup>3</sup> et un indice de fluidité IF  
30 (mesuré selon la norme ASTM -D 1238-73) égal à 0,25 g/10 mm.

Ces granulés sont emballés sous une housse d'épaisseur 150 microns. La housse de l'exemple 1 (comparatif) a été fabriquée à partir des mêmes granulés que ceux qu'elle emballe et sans incorporer d'additif. La housse de l'exemple 2 a été fabriquée à partir d'un  
35 mélange du même polyéthylène et de 2 % en poids d'oxyde de zinc de granulométrie moyenne égale à 0,1 micron (l'épaisseur d'oxyde de zinc" dans la housse est donc de 0,3 centième de millimètre).

Les deux housses remplies de granulés sont stockées côte à côte dans un lieu soumis aux agents atmosphériques, notamment le rayonnement solaire. On prélève périodiquement dans chaque housse des granulés dont on mesure, selon les méthodes exposées ci-dessus, l'indice de fluidité et la masse volumique. Les résultats de ces mesures sont consignés dans le Tableau I.

TABLEAU I

Durée de stockage (mois)	EXEMPLE 1		EXEMPLE 2	
	$\rho$	IF	$\rho$	IF
2	0,9220	0,03	0,9220	0,25
4	0,9228	0	0,9220	0,25
6	0,9240	0	0,9220	0,25
10	0,9250	0	0,9220	0,24
18	0,9275	0	0,9220	0,24

EXEMPLES 3 et 4

On considère les mêmes granulés de polyéthylène qu'aux exemples 1 et 2. Ces granulés sont d'abord placés dans des sachets fabriqués à partir du même polyéthylène que les granulés qu'ils contiennent et sans incorporer d'additif. Ces sachets sont emballés sous une housse d'épaisseur 150 microns.

La housse de l'exemple 3 (comparatif) a été fabriquée, selon une technique antérieurement connue, à partir d'un mélange du même polyéthylène et de 1 % en poids d'oxyde de titane ; cette housse est de couleur blanche et ne permet pas de voir les sachets contenus à l'intérieur.

La housse de l'exemple 4 a été fabriquée à partir d'un mélange du même polyéthylène et de 2,5 % en poids d'oxyde de zinc de granulométrie moyenne égale à 0,1 micron (l'épaisseur d'oxyde de zinc dans la housse est donc de 0,375 centième de millimètre).

Les deux housses remplies de granulés sont stockées côte à côte dans un lieu soumis aux agents atmosphériques, notamment le rayonnement solaire. On prélève périodiquement dans chaque housse des granulés dont on mesure l'indice de fluidité selon la norme ASTM-D 1238-73. Les résultats de ces mesures sont consignés dans le Tableau II.

TABLEAU II

Durée de stockage (mois)	EXEMPLE 3 IF	EXEMPLE 4 IF
2	0,21	0,25
4	0,19	0,25
8	0,16	0,25

EXEMPLE 5

On fabrique une housse d'épaisseur 200 microns pour emballage de granulés à partir d'un mélange du polyéthylène décrit à l'exemple 1 et de 1 % en poids d'oxyde de zinc de granulométrie moyenne égale à 0,1 micron. L'épaisseur d'oxyde de zinc dans la housse est donc de 0,2 centième de millimètre. Au moyen d'un spectrophotomètre équipé d'une sphère d'intégration, on mesure la transmission du mélange dans la gamme de longueurs d'onde entre 260 et 360 nm. La valeur trouvée pour cette transmission est de 4 %.

EXEMPLES 6 et 7

On fabrique des housses d'épaisseur 150 microns pour emballage de granulés à partir de mélanges de polyéthylène et d'oxyde de zinc. Le polyéthylène et l'oxyde de zinc sont les mêmes que ceux utilisés aux exemples précédents. Les quantités d'oxyde de zinc dans le polyéthylène sont respectivement de 2 % en poids pour l'exemple 6 et de 4 % en poids pour l'exemple 7 ce qui correspond à des épaisseurs d'oxyde de zinc dans la housse de 0,3 et 0,6 centième de millimètre. A l'oeil nu, les deux housses laissent bien voir les granulés ou sachets de granulés qu'elles servent à emballer. Dans le but de quantifier cette observation, on mesure la transmission des mélanges dans le domaine visible aux longueurs d'onde 450 et 700 nm, en utilisant pour cela un spectrophotomètre équipé d'une sphère d'intégration. Les résultats de ces mesures sont consignés dans le tableau III.

TABLEAU III

EXEMPLE	% transmission (450 nm)	% transmission (700 nm)
6	63	77
7	53	70

EXEMPLES 8 (comparatif) et 9

On considère d'une part la housse de l'exemple 1 et d'autre part une housse de même épaisseur (150 microns) fabriquée à partir d'un mélange du même polyéthylène et de 3 % en poids d'oxyde de zinc de granulométrie moyenne égale à 0,1 micron (l'"épaisseur d'oxyde de zinc" dans la housse est donc de 0,45 centième de millimètre).

Les deux housses sont employées pour emballer des échantillons de carton bleu et sont placées côte à côte dans un lieu soumis aux agents atmosphériques, notamment le rayonnement solaire. On prélève dans chaque housse à différentes époques du stockage, un échantillon de carton dont on mesure la réflectance avec filtre bleu à l'aide d'un appareil "colormaster" de la société Manufactures Engineering & Equipment Corp. (Etats-Unis), ladite réflectance étant exprimée en pourcentage. L'exemple 8, correspondant à l'emploi de la housse de l'exemple 1, est comparatif tandis que l'exemple 9 est conforme à l'invention. Les résultats des mesures sont consignés dans le tableau IV.

TABIEAU IV

Durée de stockage (mois)	EXEMPLE 8	EXEMPLE 9
0	60,0	60,0
2	55,8	60,0
10	54,8	60,0

RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de stockage de produits susceptibles d'être détériorés par le rayonnement ultraviolet, consistant à emballer lesdits produits sous une housse fabriquée à partir d'une polyoléfine, caractérisé en ce que de l'oxyde de zinc est incorporé à ladite polyoléfine en quantité telle que le produit du pourcentage en poids d'oxyde de zinc dans la polyoléfine par l'épaisseur de la housse d'emballage soit compris entre 0,2 et 0,9 centième de millimètre.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la polyoléfine est choisie parmi le polyéthylène, le polypropylène, le polybutène-1 les copolymères des  $\alpha$ -oléfines entr'elles, les copolymères éthylène-acétate de vinyle et éthylène-anhydride maléique et leurs mélanges.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la matière constituant les produits soumis au stockage est choisie parmi le polyéthylène, le polypropylène, le polybutène-1, le polychlorure de vinyle, les polyacétals, les polycarbonates, le polystyrène, les polyesters, le polyméthylméthacrylate, le polytétrafluoroéthylène, le polybutadiène, le polyisoprène, le polynorbornène et leurs mélanges.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, outre l'oxyde de zinc, est incorporé à la polyoléfine au moins un absorbeur de rayonnement ultraviolet.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit absorbeur de rayonnement ultraviolet est choisi parmi les benzophénones substituées, les phénylbenzotriazoles substitués et les amines à empêchement stérique.



6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, outre l'oxyde de zinc, est incorporé à la polyoléfine au moins un antioxydant.

5 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit antioxydant est choisi parmi les phénols à empêchement stérique, les mercaptans et les phosphites.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la matière constituant les produits soumis au stockage est choisie parmi le papier, le carton, la laine et l'eau.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0006049

Numéro de la demande  
EP 79 40 0321

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.7)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
AD	DE - A - 1 494 993 (CHEMISCHE WERKE HULS AG) * Page 3, lignes 13-18; page 4, lignes 17-23; page 7, lignes 14-19 *	1	B 65 D 65/16
	--		
A	GB - A - 617 431 (RILEY) * Ensemble du brevet *	1	
	--		
A	DE - A - 2 346 877 (WEGENER) * Ensemble de la demande *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.7)
	--		
A	CH - A - 414 451 (RIWISA) * Ensemble du brevet *	1	B 65 D C 08 J
	----		
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons
			&: membre de la même famille, document correspondant
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examineur	
La Haye	31-08-1979	BAERT	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**